

氏 名	猪 狩 拓 真
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	博甲第 252 号
学位授与の日付	2020 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文の題目	ホスホン酸およびシランカップリング剤から得られる光分解性自己組織化単分子膜を用いた選択的表面改質技術の開発
論 文 審 査 委 員	主査 神奈川大学 教授 山 口 和 夫 副査 神奈川大学 教授 加 部 義 夫 副査 神奈川大学 教授 木 原 伸 浩 副査 神奈川大学 教授 辻 勇 人

【論文内容の要旨】

自己組織化単分子膜 (SAM, Self-Assembled Monolayer) を用いた共有結合による強固な堆積による表面改質は、基板の表面エネルギーの制御や反応性の官能基を導入することによるさらなる反応の足場としての利用など多岐にわたる。近年では、光分解性 SAM とフォトリソグラフィー技術を組み合わせたナノ～マイクロレベル領域での位置選択的表面機能化が多く報告されるようになり、学術、産業的価値はますます高まっている。このような背景のもと、本論文では、有機官能基を 2-ニトロベンジル基で保護した長波長 UV に対して高感度な光応答性ホスホン酸およびシランカップリング剤の開発とそれらを用いて感光性 SAM について述べており、以下に示す 6 つの章から構成されている。

第一章 緒論

本章では、本研究の背景と目的について詳しく述べる。

第二章 POSS を有する光分解性シランカップリング剤による表面改質と銀ナノ粒子インクのパターンニング

2-ニトロベンジルアルコール誘導体を出発原料として、5 位の脱メチル化、アルキン導入、活性エステル基の導入、ヒュスゲン環化付加反応による POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane、かご型シルセスキオキサン) の導入を行い、最後に (3-aminopropyl)trimethoxysilane との反応により POSS 部位を有する光分解性シランカップリング剤 **1** を合成した。**1** から得られる **SAM1** の水の接触角は 96.7° と撥水的であり、これは、POSS から分岐したイソブチル基の影響であると考えられる。アセトン中で光照射 (超高压水銀灯、波長 365 nm, 照度 25 mW/cm^2) を行い **SAM1** からアミノ基を持つ **SAM1'** を得た。90 秒間 (2.3 J) の照射で水の接触角は 48.9° まで低下したことから、迅速に分解することが分かった。さらに、X 線反射率法 (XRR) によって膜厚、膜密度、膜粗さを測定した結果、露光後に膜厚は低下した一方で膜密度や膜粗さにほとんど変化はなかった。続いて $10 \mu\text{m}$ 幅の格子状のフォトマスクを通して同条件で光照射を行い、導電性銀ナノ粒子インクをスピコートによって塗布した。その結果、露光部分にのみインクが堆積したことから、POSS 誘導体が撥水性部位としての役割を担うことが分かった。

第三章 2-ニトロベンジルカルバマートを有するホスホン酸誘導体によって形成された光分解性自己組織化単分子膜の調製と評価

Veratrole と isobutyric anhydride を出発原料としてアシル化、ニトロ化、還元、活性エステル基の導入、di-*tert*-butyl (3-aminopropyl)phosphonate との縮合、*tert*-Bu 基の脱保護によって目的物 **2** を得た。

ITO 基板に **2** を用いて **SAM2** の調製を行った。超音波洗浄および UV/O₃ 処理によって表面処理した基板を **2** の 1 mM エタノール溶液中に 24 時間浸漬、その後、100 °C で 3 時間アニーリングを行った。最後に超音波洗浄することで **SAM2** を得た。水の静的接触角測定を行った結果、光照射前の接触角は 72.1 ° に対して照射後 ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 25 mW cm^{-2} , 90 s, air) は 45.7° となり、約 25 ° 接触角が減少した。このことから、90 秒間の光照射により光分解性保護基である 2-ニトロベンジル基が脱離し、親水性のアミノ基が表面に露出したことを示唆する結果が得られた。また、XPS 測定により N1s ピークの変化を確認したところ、407 eV 付近に生じるニトロ基のピークが光照射後で消失していることから、光照射による 2-ニトロベンジル基の脱離を支持する結果が得られた。フォトマスクを使ったパターニングではアミノ基に対して選択的に堆積する蛍光微粒子が露光部分に付着していることが蛍光顕微鏡により確認されたことから、アミノ基が導入されたことが明らかになった。

第四章 様々な官能基を表面上に導入することを可能にする新規光分解性ホスホン酸誘導体の合成及び金ナノ粒子インクのパターニングへの応用

本章では、官能基の種類によるパターニングへの影響を明確に調べるために第三章に引き続き 2-ニトロベンジル基で官能基（アルコール、チオール、カルボン酸）を保護した光分解性ホスホン酸誘導体 **3-5** の合成を行った。さらに **2-5** によって調製された **SAM2-5** の性質に関して評価、金ナノ粒子インク（25 wt%, 密度; 1.31 g mL^{-1} , ゼータ電位; マイナス）のパターニングに与える影響を調べた。

SAM2-5 の光照射前後 ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 25 mW cm^{-2} , アセトン中) の評価は、水の静的接触角、XPS、XRR 測定によって行った。光照射前の **SAM2-5** に関して、水の接触角はおよそ 60° 程度を示し、かつ XPS および XRR 測定において大きな差異は見られないことから、**SAM** の質はほとんど同じであることが分かった。露光後は水の接触角の低下、ニトロ基由来のピークの減少、膜厚の低下が生じたことから、光分解を確認した。パターニングは線幅 5 μm のフォトマスクを被せて光照射した後、金ナノ粒子インクをスピコート法によって塗布することで行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、アミノ基が露出する **SAM2** のみ広範囲で正確なパターンが得られ、**SAM3-5** では粒子の堆積は確認できなかった。**SAM2** の露光前後における濡れ性の差が **SAM3-5** と比較して特別大きい値ではないので、これは、正のゼータ電位を示すアミノ化基板と負の電荷を有する金ナノ粒子との静電相互作用が粒子の堆積に影響したためだと考えられる。こ得られたパターンは広範囲かつ高い転写性を示したが、粒子間の電荷の反発のため粒子同士の密着性は乏しかった。

第五章 光分解性ホスホン酸誘導体を使った位置選択的アミノ-カルボキシ化表面の作製と応用

本章では、2-ニトロベンジルカルバマートを介して両末端にカルボン酸と表面修飾部としてホスホン酸を有する新たな光分解性表面修飾剤 **6** の合成を行った。ホスホン酸は加水分解を起こすシランカップリング剤とは異なり、カルボン酸との共存が可能であることから、このような修飾剤の設計が可能である。この材料によって形成された **SAM6** は、露光前ではカルボキシ化表面の特徴を有し、露光により 2-ニトロベンジル基が脱離することでアミノ基が生じる。すなわち、一度の光パターニングによって選択的にアミノ-カルボキシ

化表面の作製ができることが期待される。

ITO 基板に調製した **SAM6** がパターン露光によってアミノ-カルボキシ化基板が実際に作製出来ているかを確認するため、カルボキシ基に対して静電相互作用で吸着するアミノ基を有する蛍光微粒子によるパターンニング並びに、アミノ基に対して静電相互作用によって吸着するカルボン酸を有する蛍光微粒子によるパターンニングを行った。これらの結果から、この **SAM** は一度の露光によってアミノ-カルボキシ化基板を作製できることを明らかにした。さらに、静電相互作用を利用した銀ナノ粒子インクのパターンニングも成功した。

第六章 総括

本章では、以上の結果をまとめている。

【論文審査の結果の要旨】

本論文は、光に対して高感度な **SAM** を形成する光応答性表面修飾剤との開発とこれを用いた機能性表面作製技術について論じている。

第二章では、撥水性部位として POSS を有する 2-ニトロベンジルカルバマートを含む光分解性シランカップリング剤を用い、露光前後の濡れ性の差を利用した銀ナノ粒子インクおよび有機半導体の選択的塗布を行った。これらの結果から、POSS がペルフルオロアルキル鎖に代わる材料であることを示した。

第三章では、光分解後にアミノ基が生じる光分解性 2-ニトロベンジルカルバマート基を有するホスホン酸誘導体を用いることによって、ITO 基板上に **SAM** を形成することができた。光分解による **SAM** へのダメージなどの影響はなく、ホスホン酸 **SAM** が安定であることを示した。さらにパターン露光によって、アミノ基のパターンニングに成功した。

第四章では、アルコール、チオールおよびカルボン酸を 2-ニトロベンジル基で保護したカーボナート、チオカーボナートおよびエステルを有する光分解性ホスホン酸誘導体と、第三章で用いたカルバマートを有するホスホン酸誘導体と共にそれらの **SAM** の特徴に関して比較・評価を行った。**SAM** のパターン露光後、金ナノ粒子インクをスピコートした結果、アミノ基が生じている **SAM** のみ堆積が確認された。この結果は、濡れ性ではなく粒子と基板との静電相互作用の影響が強く働いた結果であり、金属ナノ粒子インクのパターンニングにおける官能基の重要性を示した。

第五章では、分子の末端にホスホン酸とカルボン酸を有し 2-ニトロベンジルカルバマートで連結させた光分解性ホスホン酸誘導体によって形成された **SAM** は一度の露光によって二つの官能基を選択的に生じさせていることを明らかにした。

以上のことから、近紫外光で分解することで選択的に官能基を導入することが可能な光分解性ホスホン酸誘導体、および高い濡れ性差を生じる POSS を有する光分解性シランカップリング剤を開発することで、エレクトロニクス分野やバイオ分野への応用を提案した。基板上の位置選択的機能化は今後ますます重要な分野になることが確実であり、本成果がその発展に寄与することが大いに期待される。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認められる。